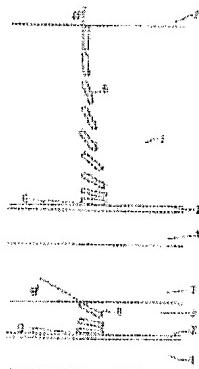


METHOD FOR PROVIDING ORIENTATION LAYER IN LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE**Publication number:** JP4234018 (A)**Publication date:** 1992-08-21**Inventor(s):** RIFUATO ATA MUSUTAFUA HIKUMETS; DEIRUKU YAN BURURU**Applicant(s):** PHILIPS NV**Classification:****- International:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/1337**- European:** G02F1/1337C**Application number:** JP19910201168 19910717**Priority number(s):** NL19900001643 19900719**Also published as:** JP3049575 (B2) EP0467456 (A1) EP0467456 (B1) US5155610 (A) NL9001643 (A)[more >>](#)**Abstract of JP 4234018 (A)**

PURPOSE: To provide a method for providing a substrate with a surface layer that can orient molecules in a liquid crystal layer at a desired tilt angle less than a wide-range angle, suits to massproduction and has reproducibility, and can easily adjust the desired tilt angle by an easy method. **CONSTITUTION:** The surface layer which can greatly slant and orient molecules 6 in the liquid crystal layer adhered to the surface layer on the interface between the surface layer and liquid crystal layer is provided on the surface layer. This surface layer is formed of a liquid crystal auxiliary layer 2 wherein the orientation of some of molecules is permanently fixed.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-234018

(43) 公開日 平成4年(1992)8月21日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 2 F 1/1337

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-201168

(22) 出願日 平成3年(1991)7月17日

(31) 優先権主張番号 9001643

(32) 優先日 1990年7月19日

(33) 優先権主張国 オランダ (NL)

(71) 出願人 590000248

エヌ・ベー・フィリップス・フルーラン
ペンファブリケン

N. V. PHILIPS' GLOEIL

AMPENFABRIEKEN

オランダ国 アイントーフエン フルーネ
ヴァウツウエツハ 1

(72) 発明者 リフアト アタ ムスタファ ヒクメット
オランダ国 5621 ベーアー アイント
フエン フルーネバウツウエツハ 1

(74) 代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外5名)

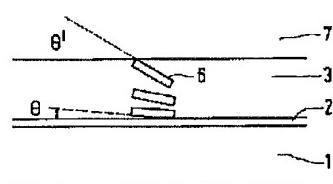
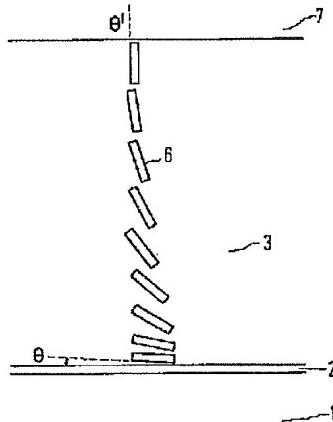
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置に配向層を設ける方法

(57) 【要約】

【目的】 液晶表示セルにおいて、被着させた液晶層に広範囲の角度内の所望の傾斜角を有する分子の配向を生じさせることができ、また大量生産に適し、再現性があり、加えて所望の傾斜角を簡単かつ容易な方法で調整することができる表面層を基板上に設ける方法を提供する。

【構成】 表面層と液晶層との界面において、表面層に被着させた液晶層の分子に著しく傾斜した配向を生じさせることができる表面層を基板上に設ける。この表面層は、少なくとも一部の分子の配向が永久に固定されている液晶補助層から製造する。



3

ことができ、この混合物は、光重合による固定の後に異方性ゲルを生じる。液晶物質の適当な混合物から異方性ゲルを製造するには、未公開のオランダ国特許出願NL 9000808号を参照されたい。上記混合物は、さらに詳しくは、一方では、BDHから得られるE-7のような低分子液晶の半混合物(submixture)と、他方では、THF*

* (テトラヒドロフラン)に溶解したアクリレート、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物またはチオレン系化合物、例えばフィリップス社の合成したC-6Mとから構成することができる。C-6M及びE-7の化学式は、以下の通りである。

【化1】

C-6M



【化2】

E-7

<chem>C8H17-O-C6H4-C6H4-C6H4-C≡N</chem>	6%
<chem>C8H17-O-C6H4-C≡N</chem>	51%
<chem>C8H17-O-C6H4-C≡N</chem>	25%
<chem>C8H17-O-C6H4-C6H4-C≡N</chem>	16%

20

【0011】最後に、本発明は、従来の構造であってもよいが、上記の方法により製造した表面層を有する少なくとも1個の基板を有する液晶表示セルに関するものである。

【0012】

【実施例】本発明を図面を参照して例について説明する。次の液晶物質の混合物：89.1重量%のE-7、9.9重量%のC-6M及び1重量%の光反応開始剤をTHFに溶解し、摩擦したポリイミド層を配向層として被着させたガラス板形態の基板上に、液晶補助層として設けた。溶液状態のある量の混合物を、ガラス板上の40 nmのポリイミド層上にスピンドルコーティングした。ガラス基板を窒素雰囲気の室に導入し、このなかで一定の待ち時間後に、紫外放射による重合が室温で開始した。待ち時間は、均一な分子配向が得られるような長さとする必要がある。スピンドルコーティングに先立って、6.5 μmの厚さを有するスペーサを溶液状態の混合物に加えた。2個の基板を各々の頂部に配置し、上記スペーサにより離間させた。このように形成したセルに、例えばBDHから得られるE-70のような液晶物質で充てんし、次いで密封した。上記セルの一部を図1に示す。図1は一定の縮尺で描かれたものではない。符号1はガラス基板を示し、符号2はポリイミド層を示し、符号3は異方性ゲルを示し、符号4はスペーサを示し、符号5は液晶物質を示す。図1に示した配置の場合には、対向する異方性ゲル層は反対方向に摩擦する。最終的に、図1に示したセルを密封手段(図示せず)により密封すると、測定に用いることのできるセルが得られる。

【0013】図2A及び図2Bを参照して、本発明の基礎となる理論を説明する。図2A及び図2Bはいずれも

一定の縮尺で描かれたものではない。よく知られているように、空気界面の場合には、表面活性分子は関連する基を上記空気界面に向けて系の表面エネルギーを減少させる。シアノ-ビノテルフェニル基が脂肪族鎖に結合している分子を含有する液晶物質の混合物の場合には、空気界面において、上記分子は脂肪族基を表面に向けて系の表面エネルギーを最小にする。十分に厚い摩擦した層、例えば液晶分子が表面と平行な光学的中心線に配向する傾向があるポリイミド層のような液晶補助層または配向層を用いた場合には、液晶分子の配向は、配向層と液晶補助層との界面及び液晶補助層と空気との界面から連続的に変化する。このことを図2Aに示す。図1の部分に対応する図2A、2Bの部分は、図1における同一の符号で示す。液晶分子は符号6で示し、空気層は符号7で示す。さらに、図2A及び2Bの両方において摩擦方向は、右から左である。摩擦した配向層により形成される傾斜角をθで示し、液晶補助層と空気層との界面における傾斜角をθ'で示した。

【0014】図2Bにおいて、空気界面における分子の傾斜角θ'の傾斜配向は、極めて薄い液晶補助層を選択した場合に得られる。配向層を摩擦すること及び密度の小さな傾斜角θが生じることにより、分子は、液晶補助層での傾きがθ'の傾斜角に増大するように配向する。従って液晶補助層の厚さを変化させることにより、種々の傾斜角を空気界面において形成することができる。液晶補助層の液晶物質の混合物を異方性ゲルに変えることにより、空気界面において所望の傾斜角θ'を有する表面層が得られる。

【0015】UV分光分析法を使用して、摩擦したポリイミドの表面上に形成した異方性ゲル中の分子が傾斜した配向を有するかどうかを確かめた。図3は、2つの主要な偏光方向における異方性ゲルのUVサブスペクトル(subspectra)並びに偏光子を用いないUVスペクトルを示したものである。すなわち、図3は、摩擦したポリイミド層の上に1.82重量%溶液からスピンドルコーティングした異方性ゲル層のUVスペクトルを示し、偏光方向及び摩擦方向は(a)平行及び(b)垂直であり、(c)は偏光子を用いない場合である。分子が二色性であり、吸光は分子の配向方向においてより高いことが観察できる。異方性ゲル層を摩擦方向に対して垂直に延在

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面層と液晶層との界面において、表面層に被着している液晶層の分子に傾斜した配向を生じさせる表面層を基板上に設けるに当たり、上記表面層として、液晶補助層を基板に被着させ、該基板との界面における液晶補助層の分子の傾斜角を、上記液晶補助層が十分に厚く、その分子の少なくとも一部の配向を永久に固定可能である場合には、所定の媒質との界面におけるその分子の傾斜角とは最大限まで相違させ、上記液晶補助層を所定の媒質との界面において、液晶補助層の分子が上記の傾斜角の間の所望の傾斜角を有するような厚さで被着させ、上記液晶補助層を基板と接触する表面とは反対側の表面において上記所定の媒体と接触させ、その後上記液晶補助層の所望の傾斜角を有する分子の少なくとも一部の配向を永久に固定することを特徴とする基材上に表面層を塗布する方法。

【請求項2】 配向層に被着させた液晶層にわずかに傾斜した配向を与える配向層を基板上に被着させ、上記配向層を基板上に被着させた後に、液晶補助層を上記基板上に塗布することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 液晶補助層が十分に厚い場合には、基板との界面において分子の配向が少なくともほぼ均一であり、所定の媒質との界面において少なくともほぼ垂直であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 所定の媒質が全体または気体混合物であることを特徴とする請求項1、2または3記載の方法。

【請求項5】 気体が窒素ガスであることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 液晶補助層は液晶物質の混合物であり、光重合による固定の後に異方性ゲルを生成することを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項記載の方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1つの項に記載の方法により製造した表面層を有する少なくとも1個の基材を備えることを特徴とする液晶表示セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面層と液晶層との界面において、表面層に被着する液晶層の分子に傾斜した配向を生じさせる表面層を基板上に設ける方法及びかかる基板を少なくとも1個有する液晶表示セルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示セルの分野において、例えば3°を超える傾斜角を有する大きく傾斜した配向を有しかつ表面層に被着する液晶層の分子を提供する表面層を有する基板に対する需要がある。その一例はSBE形表示セルであり、ここでSBEは「超ねじれ複屈折効果」を意味し、この表示セルは、被着する液晶物質に縞の不安定性が生じるのを防止するために必要な90°より大きい回転角及び5°より大きい表面で誘起する傾斜角を有す

10

20

30

40

50

2

るキラルネマチック層を備える。

【0003】 かかる大きな傾斜角を得るために、酸化ケイ素を真空中で間接的に蒸発させることができると、この方法を大量生産に用いるのは困難であり費用がかかる。あるいはまた、ポリパラフェニレン及び若干のポリイミドのような、複雑な処理を施した合成樹脂を用いることもできるが、上述の合成樹脂は再現性に乏しく、また傾斜した配向が生じる機構は全く理解されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、被着した液晶層に、広範囲の角度内の所望の傾斜角を有する分子配向を生じさせることができ、また大量生産に適し、再現性があり、加えて所望の傾斜角を簡単かつ容易な方法で調整することができる表面層を備えた基板を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的のために、本発明は、表面層として、液晶補助層を基板に被着させ、該基板との界面における液晶補助層の分子の傾斜角を、上記液晶補助層が十分に厚く、その分子の少なくとも一部の配向が永久に固定可能である場合には、所定の媒質との界面におけるその分子の傾斜角とは最大限まで相違させ、上記液晶補助層を所定の媒質との界面において、液晶補助層の分子が上記の傾斜角の間の所望の傾斜角を有するような厚さで被着させ、上記液晶補助層を基板と接触する表面とは反対側の表面において所定の媒体と接触させ、その後上記液晶補助層の所望の傾斜角を有する分子の少なくとも一部の配向を永久に固定することを特徴とする冒頭に記載した基材上に表面層を設ける方法を提供する。

【0006】 わずかに傾斜した配向、配向層上に存在する液晶層の分子に、例えば0.1～3度の間の傾斜角を与える配向層を、液晶表示セル用基板に被着させることは、知られている。例えば摩擦した重合体フィルムを配向層として用いることができる。

【0007】 液晶補助層を設ける前にかかる配向層を基板に被着させることにより、傾斜の方向は、配向層との界面において液晶補助層の分子に明確に作用することができる。言いかえれば、配向層が傾斜方向を決め、他方液晶補助層が、いわば、図面について説明する通り、傾斜角を決める。

【0008】 例えば上記配向層を用いた場合には、基板との界面における液晶補助層の分子の配向はほぼ均一であるか、或いは例えばわずかに傾斜していることがあり、また所定の媒質との界面において少なくともほぼ垂直配向になることがある。

【0009】 永久的な固定を窒素雰囲気中で実施した場合には、所定の媒質、この場合には窒素ガス、との界面において液晶補助層の分子配向は垂直配向である。

【0010】 液晶物質の混合物を液晶補助層として用い

5

する軸の回りで回転させた後に、波長 $\lambda = 300 \text{ nm}$ において吸光Aを測定して分子配向を調査した。

【0016】図4には、 $\theta = 0$ に関して厚さを補正した吸光Aを、角度Ωの関数としてプロットした。角度Ωは垂直な偏光を有する入射光線と基板に垂直な入射光線との間の角度であると定義する。溶液濃度は(a)では0.45重量%、(b)では0.91重量%、(c)では1.82重量%である。この図は、吸光は溶液濃度の減少につれて減少することを示す。さらに、図4の曲線は非対称的であり、曲線の最大値は一様でなく、溶液濃度が減少するに従って厚くなる。

【0018】上述のことから、表面層の厚さ及び層における平均傾斜角は制御できるという結論になる。種々の厚さの異方性ゲル層を有する図1のセルに、等方性状態のE70を充てんした。E70の結果として生じるセル内の遅れは室温で測定し、有効複屈折はセルの距離の値、すなわちスペーサによって決まるセルの異方性ゲル層間の距離により計算した。次に、異方性ゲル層によりE70層に生じた傾斜角 θ' を式(1)を使用し、室温におけるE70のn_e及びn_aの値を用いて計算し、セルにおける有効複屈折を測定した。種々の層に対する種々の傾斜角 θ' を表Aに示す。上記の表から、異方性ゲル層により生じた傾斜角は、異方性ゲル層の厚さが増加するに従って増加することがわかる。しかし異方性ゲル層により生じた傾斜角は、異方性ゲル層内の平均傾斜角の計算値より著しく大きい。これにより、異方性ゲル層(図2A及び2Bを参照)内には、異方性ゲル層とE70層との間の界面において、E70内に生じた傾斜である傾斜角が垂直方向に分布することが確かめられる。

【0019】異方性ゲル層の厚さのほかに被着させた液晶層内に生じさせる傾斜角に影響する他の要因があり、これらの因子は基板またはその上に被着させた配向層の物質、この物質を摩擦したか否か、異方性ゲル層の組成、被着させた液晶系の組成及び重合温度である。

【0020】また、異方性ゲルの組成による影響を表Aに示す。この表から、E7の代わりにメルク(merck)社から得られるZL1を用いた結果、生じた傾斜角は著しく小さくなることがわかる。ZL1の化学式は、以下に

6

*従ってより小さい値になる傾向がある。このことは垂直方向に角度が分布し、これらの角度は分子によって表面に関して形成され、角度の平均値は層の厚さが減少するに従って減少することを示す。

【0017】また、異方性ゲル層による光学的な遅れを測定した。シアノ基がその分子の光軸と同軸である結果として吸収帯は300 nmに位置する。層の厚さは、系内では一軸方向に傾斜した配向をとると仮定した次式から得られる有効複屈折(Δ_n)の値を用いて計算した。

$$(\Delta_n)_{eff} = \frac{n_a n_e}{(n_e^2 \cos^2 \alpha + n_a^2 \sin^2 \alpha)^{1/2}} \quad (1)$$

式中の α は光の偏光方向と分子の配向方向とのなす角であり、n_a及びn_eはそれぞれ分子の異常屈折率及び正常屈折率である。層の厚さを計算するために、 α の値を図4により計算した。層の厚さは、溶液濃度が高くなるに従って厚くなる。

【0018】上述のことから、表面層の厚さ及び層における平均傾斜角は制御できるという結論になる。種々の厚さの異方性ゲル層を有する図1のセルに、等方性状態のE70を充てんした。E70の結果として生じるセル内の遅れは室温で測定し、有効複屈折はセルの距離の値、すなわちスペーサによって決まるセルの異方性ゲル層間の距離により計算した。次に、異方性ゲル層によりE70層に生じた傾斜角 θ' を式(1)を使用し、室温におけるE70のn_e及びn_aの値を用いて計算し、セルにおける有効複屈折を測定した。種々の層に対する種々の傾斜角 θ' を表Aに示す。上記の表から、異方性ゲル層により生じた傾斜角は、異方性ゲル層の厚さが増加するに従って増加することがわかる。しかし異方性ゲル層により生じた傾斜角は、異方性ゲル層内の平均傾斜角の計算値より著しく大きい。これにより、異方性ゲル層(図2A及び2Bを参照)内には、異方性ゲル層とE70層との間の界面において、E70内に生じた傾斜である傾斜角が垂直方向に分布することが確かめられる。

【0019】異方性ゲル層の厚さのほかに被着させた液晶層内に生じさせる傾斜角に影響する他の要因があり、これらの因子は基板またはその上に被着させた配向層の物質、この物質を摩擦したか否か、異方性ゲル層の組成、被着させた液晶系の組成及び重合温度である。

【0020】また、異方性ゲルの組成による影響を表Aに示す。この表から、E7の代わりにメルク(merck)社から得られるZL1を用いた結果、生じた傾斜角は著しく小さくなることがわかる。ZL1の化学式は、以下に

20

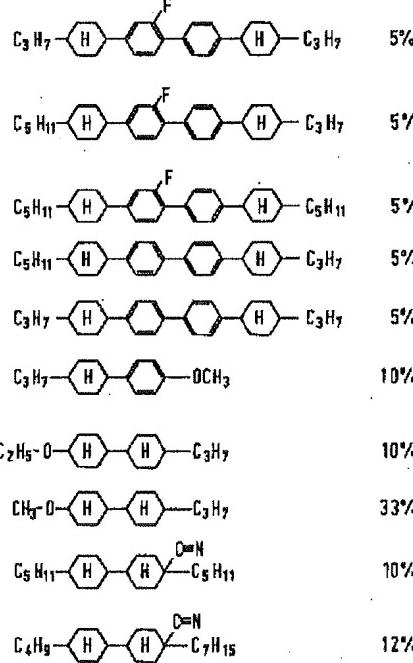
30

40

示す通りである。

【化3】

ZL1



【0021】表Bは、全て摩擦した基質または配向層の影響を示す。10重量%のC6Mと90重量%のE7とからなり、濃度1.7重量%のTHF溶液を用い、被着させる液晶層としてE70を用いた。傾斜角 θ' は結晶回転法により測定した。

【0022】表Cは、E7を用いた場合の重合温度の影響を示す。

【0023】

7

卷八

溶液の濃度 (重量%)	E7/C6Hを用いた 場合の還元 (nm)	E7/C6Hを用いた 場合の平均傾斜 角(度)	E7/C6Hを用いた 場合の有効屈折 率の値	E7/C6Hを用いた 場合の厚さ (nm)	E7/C6Hを用いた 場合にE70 内で生じたθ' (度)	ZLi/C6H
0.23	1.1	10	0.187	6.0	30	9
0.45	3.2	10	0.187	17.2	44	12
0.91	11.0	15	0.177	62.1	56	—
1.82	15.0	15	0.177	84.7	72	—

[0024]

表 B

基 板	傾斜角θ' (度)
ポリイミド	64
ポリエチレン	70
ポリアクリロニトリル	64
ガラス	85

[0025]

表 C

重合温度 (℃)	傾斜角 (度)
23	64
40	62
50	1

【0026】上述の説明では、光重合による固定の後に異方性ゲルを生成する液晶物質の混合物を、液晶補助層として使用した場合について述べたが、液晶層を液晶補助層として用い、基板との界面におけるその分子の傾斜角を液晶補助層が十分に厚く、その分子の少なくとも一部の配向が永久に固定可能である場合には、所定の媒質との界面におけるその分子の傾斜角と最大限まで相違させることができ、所定の媒質は必ずしも窒素ガスである必要はなく、あるいはまた他の気体媒質を用いることができ、他方固体の媒質も使用することができる。傾斜角の間の最大の相違は、一方の界面における均一な配向及

び他方の界面における垂直な配向の場合におけるように約90°にしないことも可能である。おそらく言及する必要はないであろうけれど最大の相違とは、所定の基板と所定の媒質との間に液晶補助層が十分な厚さで設けられている場合における、所定の基板および所定の媒質における最大の相違を意味し、十分な厚さとは、界面の間に相互の作用が全く認められないことを意味するものとする。

【0027】配向層を設けるかまたは基板を摩擦して液
20 晶補助層の分子を配向させるのが望ましいことがある
が、基板界面における均一な配向に基いて、再現性のある
配向を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表示セルの一例の部分断面図である。

【図2】Aは図1に示す表示セルの十分に厚い液晶補助層、特に異方性ゲル層を有する一方の基板の断面図であり、Bは図1に示す表示セルの比較的薄い液晶補助層、特に異方性ゲル層を有する一方の基板の断面図である。

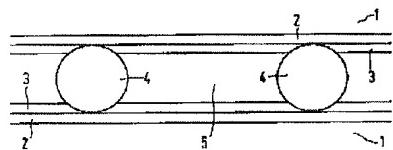
【図3】本発明の表示セルの一例における異方性ゲル層の3種のUVスペクトルを示すスペクトル図である。

【図4】吸光Aを、基板に垂直な方向と垂直に偏光した光線との間の角度Ωの関数として示したグラフである。

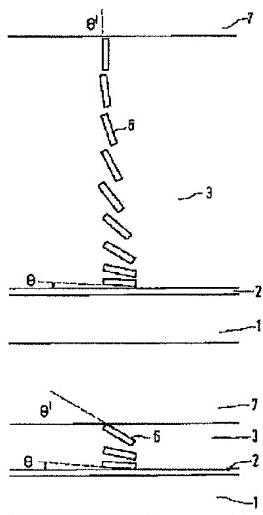
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
 - 2 液晶補助層（ポリイミド層）
 - 3 異方性ゲル
 - 4 スペーサ
 - 5 液晶物質
 - 6 液晶分子
 - 7 空気層

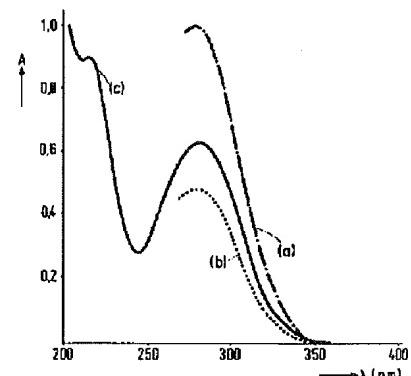
【図1】



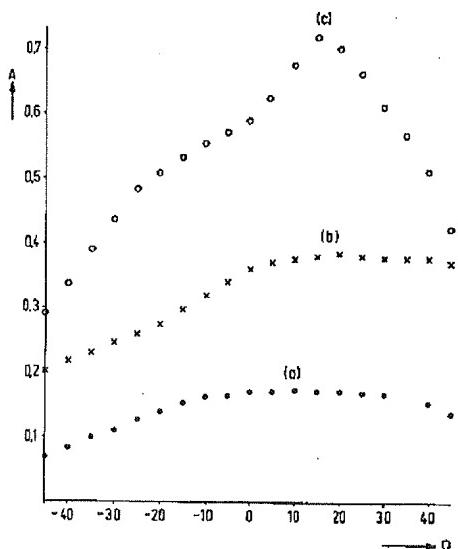
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 デイルク ヤン ブルル

アメリカ合衆国 デラウェア州 19808

ウイルミントン ウッドワード ドライブ